

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-59035

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月14日

C 08 J 3/02

CEP A

7918-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 リグノセルロース物質濃厚溶液の製造方法

⑯ 特 願 平1-192718

⑰ 出 願 平1(1989)7月27日

⑱ 発 明 者 白 石 信 夫 京都府京都市左京区下鴨狗子田町13-3

⑱ 発 明 者 岡 本 邦 男 京都府京都市右京区西京極中沢町1番地 明成化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 辻 本 直 彦 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号

⑲ 出 願 人 京都木材資源開発協同組合 京都府京都市南区吉祥院仁木ノ森町50番地 株式会社壬生電機製作所内

⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

リグノセルロース物質濃厚溶液の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. リグノセルロース物質の濃厚溶液を調製するに際し、先ず、有機溶媒に、リグノセルロース物質を、30重量%以下の濃度に溶解し、その後、先行溶解工程により得られた溶液に、リグノセルロース物質を追加し、その濃度を2～15重量%の範囲内で漸次増加させる溶解操作を1回以上施すことを特徴とする、リグノセルロース物質濃厚溶液の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、リグノセルロース物質の濃厚溶液製造方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、リグノセルロース物質を均一に、効率よく溶解してその濃厚溶液を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

森林から生産される諸資源は、再生可能なものであって、その有効な循環利用が現在強く望まれている。例えば、パルプ工業や木材工業のような木材を原料とする工業においては、それから発生する木質系廃棄物の有効な利用方法の確立が急がれており、また、稲わらやもみがらのようなリグノセルロース物質を含有する農業廃棄物の有効利用方法についても、早急の開発が待ち望まれている。

木材などを含有するリグノセルロース材料の有効利用法としては、例えば、特開昭57-2360号、および特公昭63-1992号などにリグノセルロース分子中の水酸基の一部に、少なくとも1種の置換基を導入して得られる化学修飾リグノセルロース材料を有機溶媒に溶解し、この溶液を種々の樹脂材料用原料として利用する方法が開示されている。

また、特開昭60-206883号および60-104513号公報には、リグノセルロース材料をフェノール化

特開平3-59035(2)

合物ーホルムアルデヒド樹脂系接着剤として利用する方法、およびこれを繊維化する方法が開示されている。

更に、特開昭61-215676号、および61-215675号公報には、リグノセルロース材料を多価アルコール、又はビスフェノール化合物からなる溶剤に溶解し、この溶液とポリウレタン系、エポキシ系、或はその他の樹脂材料とともに用いて成形物、発砲体、或は接着剤を製造する方法などが開示されている。

更に、特開昭61-261358号公報には、前処理なしの木材を、触媒を用いることなしでフェノール化合物、又はビスフェノール化合物からなる溶剤に直接溶解する方法が開示されており、特開昭62-79230号公報には、前処理なしの木材を、アルコール化合物、多価アルコール化合物、オキシエーテル化合物、環状エーテル化合物、またはケトン化合物からなる溶剤に触媒を用いることなく直接溶解する方法が開示されている。

〔課題を解決するための手段・作用〕

本発明のリグノセルロース物質濃厚溶液の製造方法は、リグノセルロース物質の濃厚溶液を調製するに際し、先ず、有機溶媒にセルロース物質を30重量%以下の濃度に溶解し、その後、先行溶解工程により得られた溶液に、リグノセルロース物質を追加し、その濃度を2～15重量%の範囲内で漸次増加させる溶解操作を1回以上施すことを特徴とするものである。

本発明方法に用いられるリグノセルロース物質は、木材片、木粉、木材繊維、木材チップ、単板くず、合板くず、古紙、パルプ、稲わら、モミガラ、コーリヤン、バガス、竹、麦わらなどを包含する植物繊維材料から選択することができる。

本発明方法に用いられる有機溶媒は、下記のようなフェノール類から選択された少なくとも1種を主成分として含むものである。

(1) 一価フェノール化合物：例えば、フェノール、*o*-、*m*-、および*p*-クレゾール、3,5-, 2,3-, および2,6-キシレノール、

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のようなリグノセルロース物質の利用に関する従来技術における問題点は、木材などのリグノセルロース物質の均一な濃厚溶液の調製が困難であるという点にあった。例えば50%以上の高濃度のリグノセルロース物質溶液を得るために、有機溶媒中に当該高濃度に相当する量のリグノセルロース物質を混合し、この混合物を溶解反応容器中に充填し、加圧下、又は常圧下で、これに加熱溶解処理を施す場合、リグノセルロース物質が多量の空気を含んでいるため熱の伝達効率が低く、このため空気等の除去および溶解に長時間を要し、エネルギーコストが高く、生産性が低いという問題点があった。

本発明は従来技術の上記問題点を解消し、リグノセルロース物質の濃度溶液を、簡単な操作で効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

o-、*m*-、および*p*-プロピルフェノール、*o*-、*m*-、および*p*-ブチルフェノール、*o*-、*m*-、および*p*-sec-ブチルフェノール、*o*-、*m*-および*p*-tert-ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、フェニルフェノール、オクチルフェノール、およびナフトールなど

(2) 二価フェノール化合物：例えばカテコール、レゾルシノール、キノール、ビスフェノールA、ビスフェノールBおよびビスフェノールFなど

(3) 三価フェノール化合物：例えばピロガロール、クロログリシン、トリヒドロベンゼン、および浸食子酸。

有機溶媒は、溶解触媒を含んでいてもよく、含まれていなくてもよい。

溶解触媒は下記の酸類から選ばれた少なくとも1員を含むものである。

(1) 無機(鉱)酸：例えば塩酸、硫酸、リン酸および臭化水素など

(2) 有機酸

特開平3-59035(3)

(イ) カルボン酸：ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸、および安息香酸など

(ロ) 有機スルホン酸：例えばフェノールスルホン酸およびp-トルエンスルホン酸など

(ハ) 有機スルフィン酸：例えばフェノールスルフィン酸

(ニ) その他：例えば尿酸

溶解触媒を用いる場合、溶液中に含まれるリグノセルロース物質の最終合計量 100重量部に対し、0.1～20重量部の溶解触媒を用いることが好ましい。

本発明方法において、得られるリグノセルロース物質濃厚溶液の最終濃度については格別の限定はなく、リグノセルロース物質の種類、有機溶剤の種類および溶液の用途、溶解操作における加圧の有無などを勘案して適宜設定することができるが一般に、40重量%以上であることが好ましい。

加圧溶解の場合、得られる濃厚溶液に、リグノセルロース物質の濃度に格別の限界はない。加圧の程度も格別の限定はないが、一般に、2～60

kg/cm²程度であることが好ましい。

常圧溶解および加圧溶解のいずれにおいても、有機溶媒 100重量部に対して、最終合計量50～1000重量部のリグノセルロース物質を溶解することが可能である。

本発明方法の各溶解操作における溶解温度に格別の限定はないが、リグノセルロース物質の種類、有機溶剤の種類、圧力および濃度などを勘案して、加圧溶解の場合には 200℃～300℃、常圧溶解の場合には 100℃～200℃の範囲に設定することが好ましい。

本発明方法においてその第1溶解操作においてリグノセルロース物質は30重量%以下の濃度、好ましくは10～25重量%の濃度で溶解される。この濃度が30重量%より高くなると均一溶解が困難になり、場合によっては殆んど溶解しないこともある。

また、第2溶解操作以降の各溶解操作においては、リグノセルロース物質の濃度の増加を2～15重量%である。このとき、各溶解操作におけ

るリグノセルロース物質濃度の増加が2重量%未満の場合、所望濃厚濃度に到達するに要する溶解操作の回数が過多になって、経済性および生産性が不十分になり、また、それが15重量%より高くなると、リグノセルロース物質の均一な溶解が困難になり、溶解に長時間を要したり、或は均一溶液が得られないことがある。

〔実施例〕

本発明方法を下記実施例により更に説明する。

実施例 1

60g木粉を、第1表記載の溶解操作により、フェノール50gと3.75mlのフェノールスルホン酸（溶解触媒、フェノール重量に対し、7.5%に相当）との混合物(53.75g)に溶解した。

第 1 表

溶解 操作 No.	木粉量 (g)	濃 度 (%)	濃 度 増 加 (%)	時 間 (分)	温 度 (℃)	圧 力
1	10	15.7	—	10	150	大気圧
2	10	27.1	11.4	10	150	大気圧
3	10	35.8	8.7	10	150	大気圧
4	10	42.7	6.9	10	150	大気圧
5	10	48.2	5.5	10	150	大気圧
6	10	52.7	4.5	10	150	大気圧

但し、上記溶解操作は加熱、および冷却装置および攪拌機つきフラスコ中において行われた。

得られた木粉溶液は、良好な流動性を示した。

比較例 1

実施例1と同様の操作を行った。但し、木粉の全量(60g)を一度に溶媒に混合した。常圧、150℃の溶解操作が60分間経過したとき、混合物は全体として黒色を呈するのみで、固体状であった。この加熱溶解操作を約10時間続けたが、フラスコの底部にある木粉部分が部分的に溶解し

特開平3-59035(4)

たが全体としては懸濁混合物の状態であった。

実施例 2

1.0ℓオートクレーブにフェノール 400gを仕込み、第2表記載の溶解操作により、木粉を溶解した。最終の未溶解木粉の重量は全仕込み木粉重量に対して1%以下であり、得られた木粉濃厚溶液は、良好な流動性を示した。

第 2 表

溶解 操作 No.	木粉量 (g)	濃 度 (%)	濃 度 増 加 (%)	時 間 (hr)	加 熱 温 度 (℃)	圧 力 (kg/cm ²)
1	100	20	—	1	250	22
2	100	33	13	1	250	30
3	100	43	10	1	250	38
4	100	50	7	1	250	40
5	100	56	6	1	250	49
6	100	60	4	1	250	56

比較例 2

実施例2と同一のオートクレーブに、木粉 600gおよびフェノール 400gを同時に仕込み、250

℃で6時間加温した。その後、溶解物を観察したところ、不均一で流動性が無く、未溶解木粉重量は、全仕込み木粉重量に対し19%であった。

(発明の効果)

本発明方法によりリグノセルロース物質の均一な濃厚溶液を短時間内に効率よく、かつ高い生産性で製造することが可能になった。

特 許 出 願 人

王 子 製 紙 株 式 会 社

京 都 木 材 資 源 開 発 協 同 組 合

特 許 出 願 代 理 人

弁 理 士 青 木 朗

弁 理 士 西 舘 和 之

弁 理 士 石 田 敬

弁 理 士 山 口 昭 之

弁 理 士 西 山 雅 也